

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-221551

(43)Date of publication of application : 26.08.1997

(51)Int.Cl. C08J 5/08
B29C 70/06
C08G 61/06
// B29K105:08
C08L 45:00

(21)Application number : 08-049563

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 13.02.1996

(72)Inventor : TORII MASAO
SUZUKI KATSUO

(54) LONG-GLASS-FIBER-REINFORCED FLAME-RETARDANT NORBORNENE RESIN MOLDING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a reinforced flame-retardant norbornene resin molding showing sufficient flame retradancy under the situation of a fire, etc., and having sufficiently high strengths and other properties by using a combination of long glass fibers with red phosphorus particles having a specified particle diameter.

SOLUTION: This molding is obtained by bulk-polymerizing a norbornene monomer in the presence of long glass fibers and red phosphorus particles having a mean particle diameter of 0.5-20µm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.06.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 16.11.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-221551

(43) 公開日 平成9年(1997)8月26日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/08	C E R		C 0 8 J 5/08	C E R
B 2 9 C 70/06			C 0 8 G 61/06	N L G
C 0 8 G 61/06	N L G		B 2 9 C 67/14	W
// B 2 9 K 105:08				
C 0 8 L 45:00				

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平8-49563	(71) 出願人	000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(22) 出願日	平成8年(1996)2月13日	(72) 発明者	島居 正夫 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社総合開発センター内
		(72) 発明者	鈴木 勝雄 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社総合開発センター内
		(74) 代理人	弁理士 内田 幸男

(54) 【発明の名称】 難燃性ガラス長繊維強化ノルボルネン系樹脂成形品

(57) 【要約】

【課題】 充分高い難燃性を有し、かつ、強度その他の物性に優れたノルボルネン系樹脂成形品を提供する。

【解決手段】 ガラス長繊維と平均粒径が0.5 μ m～20 μ mである赤燐粒子の存在下にノルボルネン系モノマーを塊状重合して得られる難燃性ガラス長繊維強化ノルボルネン系樹脂成形品。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ガラス長繊維と平均粒径が 0.5 μm ~ 20 μm である赤燐粒子の存在下にノルボルネン系モノマーを塊状重合して得られる難燃性ガラス長繊維強化ノルボルネン系樹脂成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、難燃性ガラス長繊維強化ノルボルネン系樹脂成形品に関し、さらに詳しくは、火災発生時などの状況下において十分な難燃性を有しかつ機械的強度に優れたガラス長繊維強化ノルボルネン系樹脂成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】 ガラス長繊維の存在下にノルボルネン系モノマーをメタセシス触媒により塊状重合して得られるガラス長繊維強化ノルボルネン系樹脂成形品が知られている（例えば、特開平 1 - 2 6 3 1 2 4 号公報など）。しかしながら、このガラス長繊維強化ノルボルネン系樹脂成形品は、可燃性であり、着火し易く、また着火すると容易に燃焼し続けるという問題があった。

【0003】 塊状重合の際に、無機系あるいは臭素系などの難燃剤を添加して樹脂成形品を得るには、難燃剤を大量に添加しなくてはならず、そのため成形品の強度が低下し、場合によっては、成形品の一部が樹脂で充填されていないこともあり、機械的特性や難燃性が不均一となるが多かった。難燃剤として塩素化パラフィンなどの液状ハロゲン系難燃剤を用いた場合には、その難燃剤がハロゲン供給源となるため、メタセシス触媒の反応活性が過剰となり、時には暴走反応を引き起こすなどの問題を生じることもあった。

【0004】 また、臭素系難燃剤と平均粒径約 4.4 μm 以下、例えば平均粒径 20 ~ 30 μm 程度の赤燐粒子を配合したノルボルネン系樹脂成形品も知られている（特開昭 6 2 - 2 7 3 2 1 1 号公報）。しかしながら、この難燃剤においても十分な難燃効果を達成するには大量の難燃剤の添加が必要であり、成形品の強度低下を回避するのは困難であった。近時、平均粒径数 μm ~ 20 数 μm 程度の細かな赤燐粒子が製造可能となり（特開平 5 - 2 2 9 8 0 6 号公報）、このような赤燐粒子を配合したノルボルネン系樹脂成形品も知られている（特開平 7 - 2 2 7 8 6 3 号公報）。しかしながら、ガラス長繊維の存在下で赤燐粒子を配合して塊状重合した例は知られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、従来技術の有する欠点を克服するために鋭意研究した結果、粒径の小さい赤燐とガラス長繊維を組み合わせて用いることにより、火災発生時などの状況下において十分な難燃性を有し且つ十分に高い強度・その他の物性を有する強化材料を得ることができることを見だし、本発明の完

成に至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】 かくして、本発明によれば、ガラス長繊維と平均粒径が 0.5 ~ 20 μm である赤燐粒子の存在下にノルボルネン系モノマーを塊状重合して得られる難燃性ガラス長繊維強化ノルボルネン系樹脂成形品が提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】

（ガラス長繊維） 本発明では、補強材としてガラス長繊維を使用する。ガラス長繊維は金型内に予め充填しておいて使用する。ガラス長繊維に代えて、ガラスパウダーあるいはガラスストランドを切断・粉砕したミルドファイバーを使用した場合には、金型内で反応液の流れにのって移動し、均一に分散しないため、十分な補強効果が得られない。

【0008】 ガラス長繊維の具体的な形態としては、ガラスストランド、ガラスストランドを束ねたロービング、ロービングで織ったロービングクロス、ストランドに撚りをかけたガラスヤーン、ガラスクロスなどが例示される。ガラス長繊維の長さは格別限定されることはなく、金型の形状などに合わせて適宜長さを調整すればよい。

【0009】 ガラス長繊維の充填量についても、所望に応じて、少量から高充填量に亘る範囲内で適宜選択することができるが、強度の点から、通常、成形品の 20 重量%以上、好ましくは 40 重量%以上充填する。なお、70 重量%程度の高充填量にしても重合阻害を引き起こすことなく物性の向上した成形品を得ることができる。

一般に、ガラス長繊維充填量の上限は、反応液の粘度、注入速度などを最適化すると約 90 重量%であるが、通常は約 80 重量%である。

【0010】 （難燃剤） 本発明で使用する赤燐粒子は、球体状粒子および／またはその結合体からなる粉末状のものであって、その平均粒径は 0.50 μm 以上、好ましくは 0.75 μm 以上、より好ましくは 1.00 μm 以上、かつ 20 μm 以下、好ましくは 15 μm 以下、より好ましくは 10 μm 以下であり、粒径 40 μm 以上、好ましくは 30 μm 以上の粒子が 20 重量%以下、好ましくは 10 重量%以下、より好ましくは 5 重量%以下のものである。平均粒径が小さすぎると配合液粘度を上昇させ、型内での流動状態が悪くなりやすい。平均粒径が大きすぎる赤燐（例えば、特開昭 6 2 - 2 7 3 2 1 1 号公報に記載される平均粒径 20 ~ 30 μm 程度の赤燐）は配合液中で沈降の原因となったり、ガラス長繊維に赤燐粒子が引っかかって目詰まりを起し配合液の流れを妨げる原因となりやすい。粒径の大きなものが多すぎると成形品内部での赤燐の分散状態が不均一となるのみならず、モノマーや触媒の分散状態も不均一となり、部位による機械的特性および燃焼性にばらつきが生じやすい。

【0011】赤燐粒子は、通常、自然発火温度が250～260℃と低く、打撃発火性も高く不安定な物質であり、また、加水分解によるホスフィンのような有害ガスの発生および燐酸の生成による電気的特性の低下という問題を生じる場合があるので、安全性、取扱いの容易性から、フェノール樹脂などの樹脂によってマイクロカプセル化されているものが好ましい。また、赤燐粒子をシランカップリング剤で処理しておくことで樹脂成形品の強度も向上するので好ましい。

【0012】赤燐粒子の添加量はノルボルネン系樹脂形成用反応液100重量部に対して、1重量部以上、好ましくは3重量部以上、かつ20重量部以下、好ましくは10重量部以下である。赤燐粒子が少なすぎると難燃剤としての効果が十分に発現しない。多すぎるとガラス長繊維の目詰まりや重合反応の阻害が大きくなる。

【0013】（ノルボルネン系モノマー）本発明に用いられるノルボルネン系モノマーは、ノルボルネン環を有するものであれば特に限定されないが、耐熱性に優れた成形品が得られることから、三環体以上の多環ノルボルネン系モノマーを用いることが好ましい。

【0014】ノルボルネン系モノマーの具体例としては、ノルボルネン、ノルボルナジエンなどの二環体；ジシクロペンタジエン、ジヒドロジシクロペンタジエンなどの三環体；テトラシクロドデセンなどの四環体；トリシクロペンタジエンなどの五環体；テトラシクロペンタジエンなどの七環体；これらのメチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル、ビニルなどのアルケニル、エチリデンなどのアルキリデン、フェニル、トリル、ナフチルなどのアリールなどの置換体；さらにこれらのエステル基、エーテル基、シアノ基、ハロゲン原子などの極性基を有する置換体などが例示される。これらのモノマーは、2種以上を組み合わせ用いてもよい。入手が容易であり、反応性に優れ、得られる樹脂成形品の耐熱性に優れる点から、三環体、四環体、および五環体のモノマーが好ましい。

【0015】また、得られるノルボルネン系樹脂成形品は熱硬化型樹脂のものが好ましく、そのためには、用いるモノマーの10重量%以上、好ましくは30重量%以上の架橋性モノマーを使用すればよい。架橋性モノマーは、反応性の二重結合を2個以上有する多環ノルボルネン系モノマーであり、その具体例としてジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン、テトラシクロペンタジエンなどが例示される。

【0016】なお、本発明の目的を損なわない範囲で、ノルボルネン系モノマーと開環重合し得るシクロブテン、シクロペンテン、シクロペンタジエン、シクロオクテン、シクロドデセンなどの単環シクロオレフィンなどを共重合してもよい。

【0017】（メタセシス触媒）本発明においてノルボルネン系モノマーを塊状重合するのにメタセシス触媒が

用いられる。メタセシス触媒は、塊状重合においてノルボルネン系単量体を開環重合できるものであれば特に限定されず、公知のものでよい。例えば、タングステン、モリブデン、タンタルなどのハロゲン化物、オキシハロゲン化物、酸化物、有機アンモニウム塩などが挙げられる。

【0018】メタセシス触媒の使用量は、反応液全体で使用するモノマー1モルに対し、通常、0.01ミリモル以上、好ましくは0.1ミリモル以上、50ミリモル以下、好ましくは20ミリモル以下である。メタセシス触媒の使用量が少なすぎると重合活性が低すぎて反応に時間がかかるため生産効率が悪く、使用量が多すぎると反応が激しすぎるため型内に十分に充填される前に硬化したり、触媒が析出しやすくなり反応原液を均質に保存することなどが困難になる。メタセシス触媒は、通常、モノマーに溶解して用いるが、塊状重合による成形品の性質を本質的に損なわない範囲であれば、少量の溶剤に懸濁または溶解させたうえで、単量体と混合することにより、析出し難くしたり、溶解性を高めて用いてもよい。

【0019】（活性剤）本発明のノルボルネン系単量体の重合においては、メタセシス共触媒とも言われる活性剤をメタセシス触媒と共に用いて塊状重合を行う。活性剤は塊状重合でノルボルネン系モノマーを開環重合できるメタセシス触媒を活性化できるものであれば特に限定されず、公知のものでよい。例えば、アルキルアルミニウム、アルキルアルミニウムハライド、アルコキシアルキルアルミニウムハライド、アリーールオキシアルキルアルミニウムハライド、有機スズ化合物などが挙げられる。

【0020】活性剤の使用量は、特に限定されないが、通常、反応液全体で使用するメタセシス触媒1モルに対して、1モル以上10モル以下用いられる。活性剤の使用量が少なすぎると重合活性が低すぎて反応に時間がかかるため生産効率が悪く、使用量が多すぎると反応が激しすぎるため型内に十分に充填される前に硬化することがある。活性剤も、モノマーに溶解して用いるが、塊状重合による成形品の性質を本質的に損なわない範囲であれば、少量の溶剤に懸濁または溶解させたうえで、単量体と混合することにより、析出し難くしたり、溶解性を高めて用いてもよい。

【0021】（任意成分）所望により、酸化防止剤、充填剤、顔料、着色剤、可燃剤、エラストマー、ジシクロペンタジエン系熱重合樹脂など種々の添加剤を配合することにより、本発明のガラス長繊維強化ポリマーの特性を改質することができる。酸化防止剤としては、フェノール系、燐系、アミン系など各種のプラスチック・ゴム用酸化防止剤が例示される。充填剤としては、ガラス、カーボンブラック、タルク、炭酸カルシウム、雲母などの無機質充填剤が例示される。

【0022】エラストマーとしては、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソブレン-スチレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン系ポリマーなどのジエン系エラストマー；エチレン-酢酸ビニル共重合体、およびこれらの水素化物などが例示される

添加剤は予め反応溶液のいずれか一方または双方に混合しておくか、あるいは金型のキャビティーにいらておく。

【0023】（反応原液および塊状重合）ノルボルネン系モノマーは、2つ以上の反応原液に分けて用いられる。すなわち、メタセシス触媒を含むモノマーからなる反応原液と活性剤を含むモノマーからなる反応原液との少くとも2つの反応原液を用意し、赤燐粒子および任意成分をそれらの反応原液の少くとも一つに含有せしめる。各反応原液はそれぞれ単独ではノルボルネン系モノマーの重合が起こらないが、各反応原液を合体すると塊状重合が起こる。各反応原液に含まれる各成分の和が本発明の塊状重合に必要な成分の量に相当する。

【0024】塊状重合を行うに際しては、予め金型内にガラス長繊維を充填しておき、次いで、2またはそれ以上の反応原液をミキシングヘッドなどを用いて瞬間的に混合し、直ちに混合液を金型内に注入して重合を開始せしめる。金型の材質および大きさ、重合時間その他の条件は、通常のノルボルネン系樹脂の塊状重合による成形と同様であってよい。

【0025】（難燃性ガラス長繊維強化ノルボルネン系樹脂成形品）上記のような塊状重合によって得られる本発明の難燃性ガラス長繊維強化ノルボルネン系樹脂成形品は、火災発生時などの状況下において十分な難燃性を発揮し、しかも、物性の大幅な低下や不均一化もなく曲げ強度や曲げ弾性率などの機械的特性においても充分強度を有する強化材である。

【0026】

【実施例】以下、実施例について、本発明の難燃性ガラス繊維強化ノルボルネン系樹脂成形品を具体的に説明する。

実施例1

ジシクロペンタジエン90重量%とシクロペンタジエン3量体（非対称型3量体）10重量%からなるノルボルネン系モノマーを2つの容器に入れ、一方にはモノマーに対しジエチルアルミニウムクロリドを40モル濃度、1、3-ジクロロ-2-プロパノールを48ミリモル濃度になるように添加した（A液）。他方には、モノマーに対しトリ（トリドデシル）アンモニウムモリブデートを10ミリモル濃度になるように添加し、その100重量部に樹脂被覆赤燐粒子（燐化学社製、ノーバエクセルF-5、平均粒径2.1 μ m、粒径30 μ m以上の粒子は1重量%以下、フェノール樹脂コート量7.1重量

%)を10重量部添加した（B液）。200mm×200mm×5mmの平板成形用型の鉄製のキャビティー内に200mm×200mmに裁断したガラスマット（旭ファイバーグラス社製：M9600）の5プライを設置した。なお、このガラスマットは110℃で1時間で予め乾燥処理を施しておいた。コアにはガラス型を使用した。

【0027】A液、B液の同容量を低圧混合注入機により混合し、型内にセンターゲートから注入し、反応液の充填が完了後、直ちに型ごと150℃イナートオーブン内で10分間硬化反応させ、型から取り出して、ガラス長繊維強化樹脂成形品である平板を得た。平板中のガラス長繊維の量は33重量%であった。この平板を15mm×100mmに切断して試料を作成し、各試料について、JIS-K7055に準じ曲げ試験（スパン間80mm、曲げ速度2.5mm/mm）の測定およびJIS-K7201に準じ酸素指数の測定を行った。

（物性の評価）ガラス長繊維強化樹脂成形品に硬化不良や未硬化部分は認められず、曲げ強度は成形品全体で均一に約180MPaであり、酸素指数は2.7であった。

【0028】比較例1

赤燐粒子を添加しなかった他は、実施例1と同様に処理してガラス長繊維強化樹脂成形品を得、物性を測定した。

（物性の評価）ガラス長繊維強化樹脂成形品に硬化不良や未硬化部分は認められず、曲げ強度は成形品全体で均一に約180MPaであり、酸素指数は2.2であった。

【0029】比較例2

樹脂被覆赤燐粒子として平均粒径20~30 μ mのもの（燐化学社製、ノーバレッド120、樹脂コート量約15重量%）を用いた他は実施例1と同様にガラス長繊維強化ノルボルネン樹脂成形品を製造した。

（物性の評価）樹脂成形品はガラスマット周辺で変色しており、部分的に空隙が認められた。曲げ強度は約40~80MPaと広くばらつき、曲がり方も均一ではなく、正確に測定することは不能であった。酸素指数も均一ではなく、2.4~2.7強度でばらついた。

【0030】比較例3

難燃剤として、水酸化アルミニウム（昭和電工社製：ハイジライト H-34）30重量部、デカブロモジフェニルエーテル（東ソー社製：フレームカット110R）15重量部および三酸化アンチモン（森六社製：三酸化アンチモンMIC-3）5重量部を用いた他は、実施例1と同様に成形を行い、得られたガラス長繊維強化樹脂成形品の物性の評価を行った。その結果、注入ゲート付近で難燃剤がガラス長繊維に詰まり配合液の注入ができなかった。

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、強化材の物性を損なうことなく、十分に高い難燃性が付与されたガラス長繊維

強化ノルボルネン系樹脂成形品を得ることができる。この難燃性ガラス繊維強化ノルボルネン系樹脂成形品は、難燃性および強度と耐久性が要求される広範囲の分野においての利用が期待される。

【0032】（好ましい実施態様）ガラス長繊維と平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ である赤燐粒子の存在下にノルボルネン系モノマーを塊状重合して得られる本発明の難燃性ガラス長繊維強化ノルボルネン系樹脂成形品の好ましい実施態様をまとめると以下のとおりである。

【0033】（1）ガラス長繊維の量が樹脂成形品重量に基づき20重量%以上、より好ましくは40～80重量%である。

（2）赤燐粒子の平均粒径が $0.75\sim 15\mu\text{m}$ 、より好ましくは $1.00\sim 10\mu\text{m}$ である。

（3）粒径 $40\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $30\mu\text{m}$ 以上の赤燐粒子が20重量%以下、より好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは5重量%以下である。

【0034】（4）赤燐粒子が樹脂で被覆されている。*

*（5）赤燐粒子の量がノルボルネン樹脂100重量部に対して1～20重量部、より好ましくは3～10重量部である。

（6）ノルボルネン系モノマーが三環体以上の多環ノルボルネン系モノマーである。

（7）ノルボルネン系モノマーが、2個以上の反応性二重結合を有する架橋性多環ノルボルネン系モノマーを10重量%以上、より好ましくは30重量%以上含むモノマー混合物である。

10 【0035】（8）メタセシス触媒（モノマー合計量1モルに対し $0.01\sim 50$ ミリモル）を含むノルボルネン系モノマーからなる反応原液（A液）と、活性剤（メタセシス触媒1モルに対して1～10モル）を含むノルボルネン系モノマーからなる反応原液（B液）の少くとも一方に赤燐粒子を含有せしめ、A液とB液とを合体して、予めガラス長繊維を充填しておいた型中に注入して塊状重合して得られるガラス長繊維強化ノルボルネン系樹脂成形品である。